

## [Claim 1]

A multi-layer container characterized in that at least an open end of the mouth portion has a single structure of a thermoplastic resin (resin A), and at least the thin body portion has a multi-layer structure formed by alternately laminating one or more mixed resin layers of a resin mixture of the resin A and a thermoplastic gas-barrier resin (resin B) other than the resin A, and layers of the resin A of which the number is larger than the number of the layers of the mixed resin by one layer, the multi-layer structure being biaxially drawn and oriented, wherein a ratio of the presence of the resin A particles and the resin B particles having long diameters of not larger than 10  $\mu\text{m}$  in the mixed resin layers is not larger than 10%.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平8-25220

(24) (44) 公告日 平成8年(1996)3月13日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 49/22		7619-4F		
49/08		7619-4F		
B 6 5 D 1/09				
			B 6 5 D 1/ 00	B

発明の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-24768	(71) 出願人	999999999 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	昭和62年(1987)2月6日	(72) 発明者	清水 仙三 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社高分子研究所内
(65) 公開番号	特開昭63-203540	(72) 発明者	百瀬 義昭 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社高分子研究所内
(43) 公開日	昭和63年(1988)8月23日	(72) 発明者	吉田 洋三 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社高分子研究所内
		審査官	菅谷 光雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層容器

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも口部開口端部分が、熱可塑性樹脂（樹脂A）から成る単一構造を有し、少なくとも胴部肉薄部分が、樹脂Aと樹脂A以外の熱可塑性ガスバリアー性樹脂（樹脂B）とが混合した樹脂混合物から成る一層以上の混合樹脂層と、この混合樹脂層より一層多い樹脂A層とが交互に積層して形成され、かつ2軸延伸配向した多層構造を有する容器において、上記混合樹脂層における樹脂A粒子と樹脂B粒子とが長径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子で存在する割合は、10%以下となる状態であることを特徴とする多層容器。

【請求項2】 樹脂Aが熱可塑性ポリエステル樹脂であり樹脂Bがメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂である特許請求の範囲（1）項記載の多層容器。

【発明の詳細な説明】

2

〔産業上の利用分野〕

本発明は多層容器に関するものであり、更に詳しくは、透明性、層間接着強度、ガスバリアー性及び機械的強度に優れた多層容器に関する。

〔従来の技術〕

従来、炭酸飲料などの清涼飲料、ビール、日本酒などの酒類、調味料、食用油、化粧品、洗剤などの容器として、ガラスが広く使用されていたが、ガラス容器は、取り扱い、安全性などの面での欠点を有している。

これらの欠点を解消するため、ガラス容器から種々のプラスチック容器への転換が進んでいる。特に、透明性が要求される調味料、清涼飲料、洗剤、化粧品等の分野でポリエチレンテレフタレートを主体とした樹脂からなる2軸延伸配向した容器が広く採用されている。

しかし、ポリエチレンテレフタレートを主体とする熱

可塑性ポリエステル樹脂からなる2軸延伸配向した容器も万全の性能を有している訳ではなく、特に充填する内容物がガスバリアー性を高度に要求する飲料品である場合には、その酸素及び炭酸ガスに対するガスバリアー性が不十分である。

これまで、ガスバリアー性を有する多層容器の製造に関して、次の方法が知られている。

ガスバリアー性を有する多層容器を製造するために、熱可塑性ポリエステル樹脂用の射出シリンダーと、熱可塑性ガスバリアー性樹脂であるメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂（以下「MXナイロン」と略記する）用の射出シリンダーを有する射出成形機を用い、単一の金型に一回の型締動作で、溶融した熱可塑性ポリエステル樹脂およびMXナイロンを、熱可塑性ポリエステル樹脂、MXナイロンの順に連続的かつ順次に射出して、熱可塑性ポリエステル樹脂を内外表面層に、MXナイロンを内核層とした3層構造にする試みも既に開示されている。（特開昭57-128516、特開昭57-128520）

この場合、MXナイロンの層を薄くする、すなわちMXナイロンの射出量を少なくしようとした場合、MXナイロンの層が容器の胴部全体に形成されない欠点がある。

又、先ず熱可塑性ポリエステル樹脂を射出し、次にMXナイロンを射出するのに続いて、再度熱可塑性ポリエステル樹脂を射出することにより、熱可塑性ポリエステル樹脂を2つの内外表面層と1つの中央層、MXナイロンを内外表面層と中央層に囲まれた2つの中間層とした5層構造とし、その結果として、MXナイロン層が、2層となるものの、極めて薄くすることができ、又MXナイロンの射出量を前記の方法より少なくする方法も開示されている。（特開昭60-240409号公報、特開昭61-108542号公報）

更に、ガスバリアー性樹脂の射出量を減少できる方法として、特公昭60-16326号公報も開示されている。

この方法では、先ず熱可塑性ポリエステル樹脂の1部を射出し、次いで熱可塑性ポリエステル樹脂とガスバリアー性樹脂とを同時に射出する。

この場合、ガスバリアー層が中央より外側に寄った3層断面構造が得られる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、MXナイロンを含めガスバリアー性樹脂は、一般に熱可塑性ポリエステル樹脂等との親和性に乏しいため、上記方法によって得られた多層容器における層間接着強度は小さく、その結果容器を外部より変形させる力、衝撃力、および炭酸ガスを溶解させた液を充填させた容器のように内圧が加わった場合、多層容器において層間剥離が発生し易いという欠点がある。

層間剥離をおこした容器は、その部分が2枚のフィルムに分離するため、いくぶん白く見え、外観上好ましくない。

層間剥離を防止する対策として、ガスバリアー層を樹

脂Aと樹脂Bの混合樹脂層とすることが、考えられる。

しかし、この場合には、混合樹脂中の樹脂Bの割合を大きくすると、容器が乳白色又はパール状に濁るだけで接着力は向上しない。

他方、樹脂Aの割合を大きくすると、層間接着強度は向上するが、この場合、樹脂混合の一般的な欠点である乳白色又はパール状にヘイズ（くもり）が発生するという問題点が生じる。本発明は、このような従来の問題点を改良し、ガスバリアー性、機械的性質、及び透明性を低下させることなく、層間接着性を向上させた多層容器を得ることを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは鋭意研究の結果、ガスバリアー層として、混合樹脂層を形成した場合、このような問題点は樹脂の混合状態に起因して生じており、この混合樹脂層を特定の混合状態とすることにより、この問題点は、解決しうることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は少なくとも口部開口端部分が、熱可塑性樹脂（樹脂A）から成る単一構造を有し、少なくとも胴部肉薄部分が、樹脂Aと樹脂A以外の熱可塑性ガスバリアー性樹脂（樹脂B）とが混合した樹脂混合物からなる一層以上の混合樹脂層と、この混合樹脂層より一層多い樹脂A層とが交互に積層して形成され、かつ2軸延伸配向した多層構造を有する容器において、上記混合樹脂層における樹脂A粒子と樹脂B粒子とが長径 $10\mu$ 以下で存在する割合は合わせて、10%以下となる状態であることを特徴とする多層容器に関するものである。

本発明者らは、樹脂Aおよび樹脂Bからなる混合樹脂層を有するパリソンを2軸延伸ブロー成形して、容器を製造する場合に、混合樹脂層は、樹脂A及びBが十分に混合されていない状態（以下「粗混合状態」と記す）の方がヘイズが少なく、かつ層間接着強度が向上する多層容器が得られることを見出し、研究を重ねた。

一般に容器の前駆体である多層パリソンを成形する場合、通常の混合用スクリーンを使用して2種の樹脂を混合した熔融混合では、混合が十分に行われており、成形後のパリソンの混合層において、量の多い樹脂に対して、量の少ない樹脂が微小粒子径で島状に点在する状態で存在する。

このパリソンをブロー成形により面積比で5～15倍に延伸すると、この島状の粒子径は、長径で $10\mu\text{m}$ 以下の微小粒子径となり、これがヘイズの原因となることがわかった。

上記多層パリソンを成形する際、樹脂の混合を粗混合状態とすると、ブロー成形後の容器の混合樹脂層にこのような微粒子径の樹脂は、殆ど存在しておらず、このためヘイズが非常に少なくなることが判明した。

その結果、容器として、一般に要求される曇度（JIS K6714にもとづく測定値）を15%以下とするには、容器の混合樹脂層中の樹脂A粒子と樹脂B粒子とが長径10

$\mu\text{m}$ 以下で存在する割合は、合わせて10%以下とすることが必要であることを見出した。

このような粗混合状態とするには2種の樹脂を如何に練り込まないでしかも入り組ませるかが重要であるが、その方法としてはスタティックミキサーで混合する方法や混練効果の低いスクリュウを有するシリンダーでかつステアリン酸やステアリン酸塩等の滑剤を添加して混合する方法を例示することができ、以下に装置の例を説明する。

第1図は、本発明の多層容器の前駆体であるパリソンの成形装置の一例を示す模式図である。

この装置は、通常の装置と同じく、樹脂A用シリンダー1と樹脂B用シリンダー2とを有し、各々のシリンダーで溶融した樹脂Aと樹脂Bとをゲート13を通して金型8内のキャビティ14内に樹脂A単独又は、樹脂Aと樹脂Bとからなる混合樹脂を射出するためのものであるが、樹脂Aと樹脂Bとから成る混合樹脂層を作るために、さらに切換バルブ15、連結管7およびスタティックミキサー11を有している。

この装置において、切換バルブ15が樹脂A用ノズル5と樹脂A金型内流路9を連結する状態にあるとき、従来法の場合と同じく樹脂Aをキャビティ14内に射出することが出来る。

他方、切換バルブ15を切り換えて、樹脂A用ノズル5と連結管7とを連通させた状態では、樹脂A用シリンダー1と樹脂B用シリンダー2とから同時に背圧をかけることにより、樹脂A用ノズル5と連結管7を通過してきた溶融樹脂A3と樹脂B用ノズル6を通過してきた溶融樹脂B4とをスタティックミキサー11内で粗混合状態とした後、混合樹脂金型内流路10、ゲート13を通じてキャビティ14内に射出することが出来る。

第1図の装置を使用して、先ず樹脂A、次いで混合樹脂、最後に樹脂Aの順序で射出した場合、第3図の模式図に示すように5層断面構造のパリソンが得られる。

第2図は、他の射出成形装置の模式図である。第2図の装置は、樹脂A用シリンダー1と、樹脂Aと樹脂Bを粗混合した混合樹脂用シリンダー16を有しており、この装置を使用して、先ず樹脂A3を射出し、次いで混合樹脂17と樹脂A3を同時に射出すると第4図の模式図に示すような3層構造のパリソンが得られる。

ガスバリアー層である粗混合樹脂層における樹脂Aと樹脂Bの含有重量比は、広い範囲にわたってとることができるが、樹脂A層との接着性から1:9~9:1が適当である。

又、ブロー成形後の容器中の混合樹脂層の厚みも広い範囲に渡ってとることができるが、20~100 $\mu\text{m}$ が適当である。

本発明で使用する樹脂Aとしては、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニール、ポリスチレ

ン等があげられるがなかでも熱可塑性ポリエステル樹脂が好ましい。

本発明で使用する樹脂B、すなわち熱可塑性ガスバリアー性樹脂としては、MXナイロン、エチレン・酢ビ共重合樹脂ケン化物、ポリアクリロニトリル共重合樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂等があげられるがなかでもMXナイロンが好ましい。熱可塑性ポリエステル樹脂、ことにポリエチレンテレフタレートとMXナイロンとの組合せが最も好ましいが、その理由としては、樹脂の持つ透明性、機械的強度、射出成形性、延伸ブロー成形性の総てにおいて優れているためである。

上記熱可塑性ポリエステル樹脂とは、通常酸成分の80モル%以上、好ましくは90モル%以上がテレフタル酸であり、グリコール成分の80モル%以上、好ましくは90モル%以上がエチレングリコールであるポリエステルを意味し、残部の他の酸成分としては、イソフタル酸、ジフェニルエーテル-4,4-ジカルボン酸、ナフタレン-1,4又は2,6-ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、デカン-1,10-ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸を、又、他のグリコール成分としては、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等を例示することができる。

更に、オキシ酸としてP-オキシ安息香酸等を含有するポリエステル樹脂も例示することができる。

これらの熱可塑性ポリエステルの固有粘度は、0.55以上が適当であり、好ましくは0.65~1.4である。

固有粘度が0.55未満では、多層パリソンを透明な非晶状態で得ることは困難であるほか、得られる容器の機械的強度も不十分である。

一方のMXナイロンとは、メタキシリレンジアミン単独、又はメタキシリレンジアミン及び全量の30%以下のパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンと炭素数6~10の $\alpha$ ,  $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸とから得られる構成単位を少なくとも70モル%以上含有する重合体を意味する。

これらの重合体の例としては、ポリメタキシリレンジアミド(以下「N-MXD6」と略記する)、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスペラミド等のような単独重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアジパミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンスペラミド共重合体のような共重合体及びこれらの単独もしくは共重合体を例示できる。

さらに、上記単独もしくは共重合体の原料の一部を、ヘキサメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、ピペラジンのような脂環式ジアミン、パラビス(2-アミノエチル)ベンゼンのような芳香族ジアミン、テレフタル酸のような芳香族ジカルボン酸、 $\epsilon$ -カプロラクタムのようなラクタム、 $\omega$ -アミノヘプタン酸のような $\omega$

10

20

30

40

50

ーアミノカルボン酸、パラーアミ安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸で置き換えた物も例示することができる。

又、これらの重合体に、例えばナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン11等の重合体を含有させてもよい。

上記のMXナイロンの相対粘度は、1.5以上であり、好ましくは2.0~4.0である。

一方これらのガスバリアー性熱可塑性樹脂以外の他の熱可塑性樹脂としては、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等があげられるが、なかでも、熱可塑性ポリエステル樹脂が好ましい。

本発明においては、必要に応じて樹脂A、樹脂Bの一方または両方に、着色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、酸化防止剤、滑剤、核剤等を本発明の目的を損なわない範囲内で配合することができる。

本発明の多層容器は、パリソンを70~130℃の温度で、軸方向に1~4倍、周方向に2~7倍、面積延伸倍率で5~15倍に2軸延伸して製造されるが、熱可塑性ガスバリアー性樹脂である樹脂Bは、無延伸状態では内容物の水分を吸収して白化したり、ガスバリアー性が低下したりするため、少なくとも口部開口端部の無延伸部分は、樹脂Aの単一層から形成されていることが必要である。

容器全体における樹脂Bの使用量は、1~10容量%の範囲で選択し得るが、一般にガスバリアー性樹脂は、高価であるので必要とするガスバリアー性能が得られる最小量以上であれば良い。混合樹脂層の数に制限はないが、生産性を考慮すれば、1~3層が適当である。

多層容器の肉厚は、200~500μm、好ましくは250~450μmである。

#### 〔作用及び発明の効果〕

本発明によれば、内外表面層である樹脂Aの間に特定された状態の粗混合樹脂層を存在させることにより、優れた層間接着強度とヘイズの少ない多層容器が得られる。

本発明の多層容器は、層間接着強度、透明性、ガスバリアー性、機械的強度にも優れたものであり、従来にない画期的なものである。

#### 〔実施例〕

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。尚、採用した特性等の測定方法は、次の通りである。

##### (1) ポリエステル樹脂固有粘度 $[\eta]$ ：

フェノール/テトラクロロエタン=6/4(重量比)の混合溶媒使用、測定温度30℃

##### (2) ポリアミド樹脂相対粘度 $[\eta_{rel.}]$ ：

樹脂1gを96硫酸100mlに溶解し、温度25℃で測定した

##### (3) 曇度：

$[\text{拡散透過率(光量)} / \text{全透過率(光量)}] \times 100$

JIS K-6714又はASTM D883-62Tに準拠して行った。

日本電色工業株式会社製デジタル量度計NDH-2D使用

##### (4) 層間接着強度：

剥離方向：180度

剥離速度：300mm/min

試料寸法：25mm幅×170mm長

##### (5) 酸素透過率：

酸素透過率の測定は、モダンコントロール社製、オキシトラン(OXTRAN)100を使用して、ASTM D3985に準拠しておこなった。

測定温度20℃、内側相対湿度100%、外側相対湿度65%

(6) 混合樹脂層における長径が10μ以下の粒子の含有割合：

混合樹脂層のN-MXD6のみを染色する染料(日本化薬株式会社製、商品名：カヤノール レッド NB No Q02 705)にて処理し、顕微鏡にて樹脂粒子の大きさおよびその表面積を測定し、その層面積の全体の面積に対して占める割合を100分率で示した。

#### 実施例1~2

樹脂Aは、固有粘度0.75のポリエチレンテレフタレート(以下「PET」と略記する)を、混合樹脂は、上記の樹脂A(PET)と樹脂Bとして相対粘度2.1のN-MXD6を所定の割合に配合したものを使用し、第2図に示した装置(射出成形機は、株式会社名機製作所製、型式：M200P DM-MJを用いた)を用いてパリソンの成形を行った。

混合樹脂用シリンダー16としては、スクリーが次に記す練り効果の悪いものを用いた。

使用したスクリーの仕様

外径：40mmφ、ピッチ：40mm

山数：19、圧縮比：2.3

混合樹脂としては、PETとN-MXD6との混合割合(重量比)を7:3(施例1)又は3:7(実施例2)とした。

第2図における混合樹脂用シリンダーの作動性を良くするために、混合樹脂に対し0.1重量%のステアリン酸カルシウムを添加した。

射出の順序は、先ず樹脂Aのみを射出し、次いで混合樹脂と樹脂Aを同時に射出した。

各々の射出量をキャビティー容量に対する割合で示すと次の通りである。

1回目の射出量 樹脂A :70%

2回目の射出量 混合樹脂:15%

樹脂A :15%

射出時の温度条件は、次の通りである。

樹脂A用射出シリンダー :270℃

混合樹脂用射出シリンダー:260℃

金型内樹脂流路 :270℃

50 金型冷却水 :15℃

上記射出により、第4図の模式図に示す肉厚約4.5mmで3層構造の胴部を有する、重さ約59gのパリソンを得た。

このパリソンを、2軸延伸ブロー成形機を用いて、パリソンの表面温度が95℃になるまで石英ヒーターで加熱した後、吹込金型内に移送し、延伸ロッドの移送速度20 cm/sec、延伸吹込圧力20Kg/cm<sup>2</sup>Gの条件下で2軸延伸ブロー成形し、全長300mm、外径90mmφ、内容積1500ml、胴部の肉厚400μmのボトル形状中空多層容器を得た。

胴部の3層部分における各層の厚さの比は、内側PET側：混合樹脂層：外側PET層=2:2:6であった。

得られた多層容器の酸素透過率を測定すると共に、胴部より試験片を切出し、混合樹脂層における長径10μm以下の粒子の含有割合、曇度および層間接着強度を測定した。得られた結果を第1表に示した。

比較例1~2

比較のため、混合樹脂用シリンドーを実施例1~2で使用した粗混合樹脂用シリンドーのスクリューよりも練り効果のよい、次に記すスクリューを使用した。

使用したスクリューの仕様

外径:40mmφ、ピッチ:30mm

山数:25、圧縮比:3.03

尚、テアリン酸カルシウムは添加しなかった。

使用した樹脂は、いずれも実施例1~2と同様のものであり、混合樹脂としては、PETとN-MXD6の配合割合(重量比)を7:3(比較例1)または3:7(比較例2)とした。

その他の条件は実施例1~2と同様に行った。得られた結果をまとめて第1表に示した。

比較例3~4

比較のため、実施例1~2よりは練り効果が良く、比較例1~2よりは練り効果の悪い、次に記すスクリューを使用した。

使用したスクリューの仕様

外径:40mmφ、ピッチ:35mm

山数:22、圧縮比:3.03

尚、テアリン酸カルシウムを0.01重量%に減じて、練り効果を実施例1~2よりは高めた。

尚、使用した樹脂は、いずれも実施例1~2と同様の\*

\*ものであり、混合樹脂としては、PETとN-MXD6の配合割合(重量比)を7:3(比較例3)または3:7(比較例4)とした。

その他の条件は実施例1~2と同様である。

結果をまとめて第1表に示した。

比較例5

比較のため、混合樹脂の代わりに実施例1~2で用いたと同様のN-MXD6を使用し、その他の条件は、実施例1~2と同じくし、3層構造のパリソンを得た。延伸ブロー後の胴部3層部分における各層の厚みの比は、内側PET層:N-MXD6層:外側PET層=6:2:2であった。

得られた試験結果を第1表に示した。

第1表

	混合状態 (%)	曇度 (%)	接着強度 (kg/m)	酸素透過率 (cc/day-本)
実施例1	1	2.7	19.7	0.0341
実施例2	1	3.9	12.1	0.0234
比較例1	90	27.1	22.6	0.0355
比較例2	90	30.5	3.0	0.0264
比較例3	17	20.0	21.6	0.0221
比較例4	30	28.4	14.7	0.0357
比較例5	—	3.0	4.0	0.0157

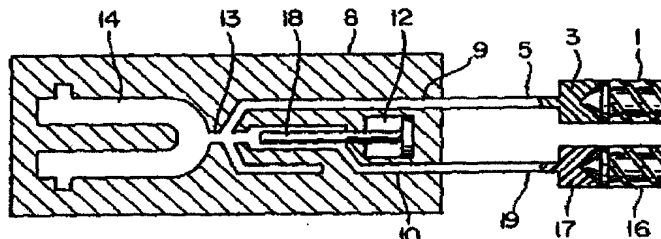
但し：混合状態とは、混合樹脂層に於ける長径が10μm以下の粒子の含有割合を意味する。

接着強度とは、混合樹脂層を挟んで位置する樹脂A層の内側と外側との接着強度を意味する。

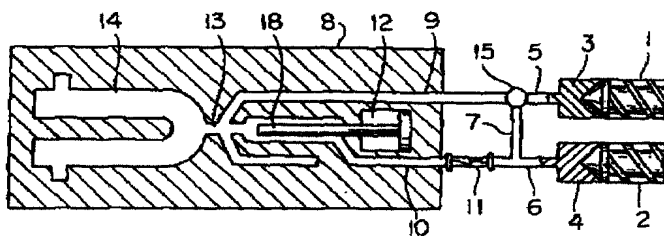
【図面の簡単な説明】

第1図および第2図は、本発明における多層容器の前駆体であるパリソンを成形するための装置の例を示す模式図であり、第3図および第4図は本発明における多層容器の前駆体であるパリソンの断面の模式図である。

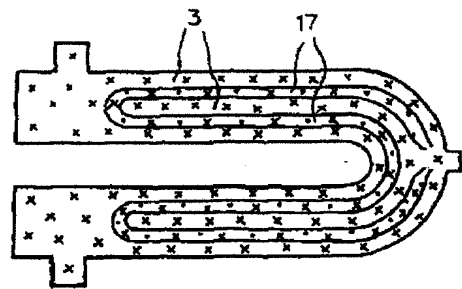
【第2図】



【第1図】



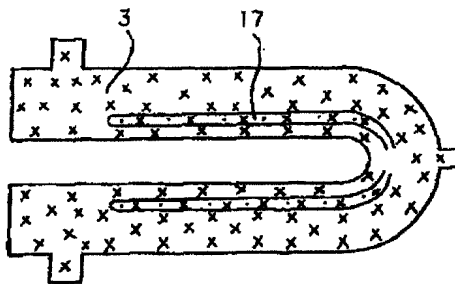
【第3図】



- |              |               |                |
|--------------|---------------|----------------|
| 1: 樹脂A用シリンダー | 8: 金型         | 14: キャビティ      |
| 2: 樹脂B用シリンダー | 9: 樹脂A金型内流路   | 15: 切換バルブ      |
| 3: 樹脂A       | 10: 混合樹脂金型内流路 | 16: 混合樹脂用シリンダー |
| 4: 樹脂B       | 11: スタックミキサー  | 17: 混合樹脂       |
| 5: 樹脂A用ノズル   | 12: エアシリンダー   | 18: ゲートカットピン   |
| 6: 樹脂B用ノズル   | 13: ゲート       | 19: 混合樹脂用ノズル   |
| 7: 連結管       |               |                |

- 3: 樹脂A  
17: 混合樹脂

【第4図】



フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 昭57-128516 (J P, A)  
 特開 昭57-128520 (J P, A)  
 特開 昭60-240409 (J P, A)  
 特開 昭61-108542 (J P, A)  
 特開 昭62-52021 (J P, A)  
 特開 昭51-68373 (J P, A)  
 特公 昭60-16326 (J P, B 2)